



University of Groningen

The reactivity of phosphorus - sulfur- nitrogen ring systems. Synthesis and NMR study

Ruiter, Barteld de

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1981

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Ruiter, B. D. (1981). The reactivity of phosphorus - sulfur- nitrogen ring systems. Synthesis and NMR study. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

In dit proefschrift worden reacties behandeld van anorganische ringsystemen van het type $(\text{NPCl}_2)_m(\text{NSOCl})_n$ ($m + n = 3$; $m \neq 0$) met enkele nucleofiele reagentia; bij deze reacties worden een of meer chloorliganden gesubstitueerd.

Na een algemene inleiding in Hoofdstuk I, met daarin een kort literatuuroverzicht en een definiering van de nomenclatuur, komen in de Hoofdstukken II en III de dimethylamino-derivaten van $\text{NPCl}_2(\text{NSOCl})_2$ ter sprake. In Hoofdstuk II wordt een methode beschreven om met behulp van de ^1H -NMR parameters (met name verschillen in chemical shift tussen isomere verbindingen) structuren aan deze derivaten toe te kennen. De juistheid van de structuurtoekenning aan *trans*- $\text{NPCl}_2\text{NSOClNSONMe}_2$, een sleutelverbinding in de Hoofdstukken II en III, is aangetoond door middel van röntgendiffractie.

In Hoofdstuk III wordt het substitutiegedrag van $\text{NPCl}_2(\text{NSOCl})_2$ ten opzichte van dimethylamine behandeld. Afgezien van de eerste substitutiestap, die vanwege de geometrie van de uitgangsstof een opvallende oplosmiddelafhankelijkheid bezit, verlopen de substituties zeer waarschijnlijk via $\text{S}_{\text{N}}2$ -mechanismes met inversie van configuratie. De volgorde van chloorsubstitutie in het reactiemedium acetonitril is (S^1Cl) , (P^1Cl) , (S^2Cl) , (P^2Cl) en in ether is de volgorde van de eerste stappen (P^1Cl) , (S^1Cl) . Tijdens de substitutiereacties in acetonitril vinden isomerisaties plaats, met name wanneer met overmaat amine wordt gewerkt. Het isomerisatiegedrag van verschillende derivaten onder invloed van dimethylamine hydrochloride of antimoonpentachloride is nader onderzocht; de experimenten tonen aan, dat de oorzaak van de isomerisaties moet worden gezocht in de labiliteit van de S-Cl binding(en).

Hoofdstuk IV behandelt de substitutiereacties van $(\text{NPCl}_2)_2\text{NSOCl}$ met dimethylamine; de resultaten komen zeer goed overeen met die gevonden bij reacties met pyrrolidine. De substitutievolvergorde (in acetonitril) is (P^1Cl) , (P^2Cl) , (S^1Cl) , (P^3Cl) , (S^2Cl) ; de reacties verlopen ook hier via $\text{S}_{\text{N}}2$ -mechanismes met inversie. De methode voor structuurtoekenningen, zoals die is beschreven in Hoofdstuk II, is ook geldig voor de dimethylamino-derivaten van $(\text{NPCl}_2)_2\text{NSOCl}$. De dimethylaminolyse van $(\text{NPCl}_2)_2\text{NSOPh}$ laat zien, dat de reacties met een grotere stereospecificiteit verlopen dan in het geval van $(\text{NPCl}_2)_2\text{NSOCl}$. Dit wordt toegeschreven aan sterische factoren. Reacties van de verschillende

ringsystemen met het secundaire amine, vrijwel alle gevallen tot

De resultaten van 13 hoofdstukken beschreven v ^{13}C -NMR gegevens blijkt, formatie verschaffen dan $^{23}\text{J}_{\text{CP}}$ wordt gevonden voor rivaten. Conformatie-eff rol. De signalen van de zen op een sterke induct ringen, die echter zeer liganden door amino-groe nische ring lijken nauwe de waarden van $^{23}\text{J}_{\text{PP}}$ geve vonden voor overeenkomst

Hoofdstuk VI bevat met water in acetonitril derivaten *in situ* de tet worden goed hanteerbare een nieuwe klasse van ve systemen, die in plaats röntgenstructuur van [(tieve lading in het ani stofatoom. Van $(\text{NPCl}_2)_3$ bereid; de resultaten w het $[\text{NPCl}_2(\text{NPClO})_2\text{H}]^-$ i acetonitril) volgens ee

De experimenten, d vermeld staan in de Hoofdstuk VII.

ringsystemen met het secundaire diamine N,N'-dimethylethyleendiamine leiden in vrijwel alle gevallen tot spirocyclische derivaten.

De resultaten van ^{13}C - en ^{31}P -NMR metingen aan de in de voorafgaande hoofdstukken beschreven verbindingen zijn samengevat in Hoofdstuk V. Uit de ^{13}C -NMR gegevens blijkt, dat in het algemeen de koppelingsconstanten meer informatie verschaffen dan de chemical shifts. Een opmerkelijk grote waarde voor $^2J_{\text{CP}}$ wordt gevonden voor de methyleen-koolstofatomen in de spirocyclische derivaten. Conformatie-effecten spelen hierbij waarschijnlijk een belangrijke rol. De signalen van de fenyl-koolstofatomen in de gefenyleerde derivaten wijzen op een sterke inductief-electronenzuigende werking van de anorganische ringen, die echter zeer snel afneemt bij toenemende substitutie van de chloorliganden door amino-groepen. Mesomere interacties tussen fenylring en anorganische ring lijken nauwelijks aanwezig te zijn. De ^{31}P -NMR chemical shifts en de waarden van $^2J_{\text{PP}}$ geven trends te zien, die vergelijkbaar zijn met die gevonden voor overeenkomstige derivaten van $(\text{NPCl}_2)_3$.

Hoofdstuk VI bevat de resultaten van enkele reacties van de ringsystemen met water in acetonitril. Door van de zo bereide monogesubstitueerde hydroxyderivaten *in situ* de tetrafenylarsonium- of tetramethylammoniumzouten te maken, worden goed hanteerbare producten verkregen. Deze kunnen worden beschouwd als een nieuwe klasse van verbindingen; de anionen zijn iso-electronisch met ringsystemen, die in plaats van een NPClO^- een NSOCl centrum bezitten. Uit de röntgenstructuur van $[(1\alpha,3\alpha,5\alpha)\text{-NPClO}(\text{NSOCl})_2]^- [\text{Me}_4\text{N}]^+$ blijkt, dat de negatieve lading in het anion niet is gelocaliseerd op het fosfor-gebonden zuurstofatoom. Van $(\text{NPCl}_2)_3$ is als enige ook een digesubstitueerd hydroxy-derivaat bereid; de resultaten wijzen op de aanwezigheid van twee isomere vormen van het $[\text{NPCl}_2(\text{NPClO})_2\text{H}]^-$ ion. Hieruit blijkt, dat de hydrolyse van $(\text{NPCl}_2)_3$ (in acetonitril) volgens een niet-geminaal substitutiepatroon verloopt.

De experimenten, die hebben geleid tot de verbindingen en conclusies, die vermeld staan in de Hoofdstukken II-VI, zijn gedetailleerd beschreven in Hoofdstuk VII.

762
1982